

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995
Телефон 240 60 15. Телекс 114818 ПДЧ. Факс 243 33 37

Наш № 20/12-74

Rec'd PCT/PTO 15 OCT 2004
PCT RU 2/000563
7



«26» февраля 2003 г.

СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности (далее – Институт) настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы, реферата и чертежей (если имеются) заявки № 2002109766 на выдачу патента на изобретение, поданной в Институт в апреле месяце 16 дня 2002 года (16.04.2002).

Название изобретения:

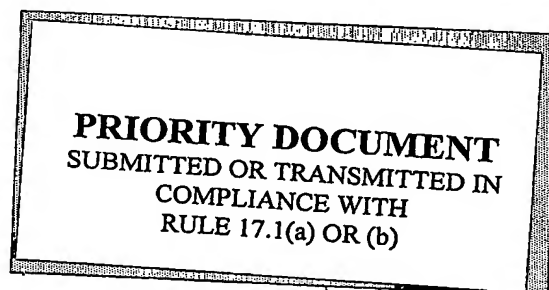
Способ очистки загрязненных вод

Заявитель:

ДМИТРИЕВ Виктор Владимирович
АБРОСИМОВ Михаил Викторович

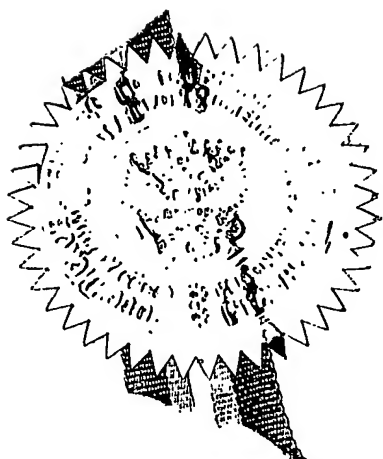
Действительные авторы:

ДМИТРИЕВ Виктор Владимирович
АБРОСИМОВ Михаил Викторович



Заведующий отделом 20

А.Л.Журавлев



2002109766



СПОСОБ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД

Настоящее изобретение относится к области очистки воды и может быть использовано для очистки загрязненных сточных вод различного происхождения и в водоподготовке для технологических нужд и питьевого водоснабжения.

В настоящее время проблема очистки загрязненных вод приобретает все большее значение. Как правило, все сточные воды содержат широкий спектр примесей, в том числе нефтепродукты, и определить преимущественное содержание какого-либо компонента достаточно сложно.

Известные в настоящее время методы очистки сточных вод обеспечивают либо низкую степень очистки воды при достаточной производительности способа, либо достаточно высокую степень очистки, но только в отношении отдельных примесей, либо высокую производительность при удовлетворительном качестве, но с высокими энергетическими и экономическими затратами.

Одним из самых распространенных способов очистки загрязненных вод является процесс электрокоагуляции под вакуумом, в процессе которого или после него осуществляют дополнительные физические и/или химические воздействия, направленные на повышение качества очищенной воды.

Известен способ очистки нефтезагрязненных сточных вод (патент РФ № 2146655), согласно которому осуществляют электрокоагуляцию под вакуумом, после чего воду подвергают сепарации в ИК-спектре с удельной мощностью нагрева $0,1-10,0 \text{ кВт/м}^3$ и при давлении $2-70 \text{ кПа}$. При этом процесс электрокоагуляции осуществляют в непрерывном потоке очищаемых сточных вод.

В процессе электрокоагуляции под вакуумом повышается степень дестабилизации коллоидной системы за счет изменения парциального давления нефтепродуктов. При этом снижается растворимость нефтепродуктов в воде и

происходит выделение углеводородов с образованием оптически неоднородной жидкости, состоящей из основной фазы (воды) и мелкодисперсной гетерогенной фазы с существенно различными коэффициентами поглощения излучения ИК- спектра. Мелкодисперсная фаза углеводородов интенсивно нагревается за счет поглощения излучения ИК спектра с последующим перегревом воды в вакууме до образования паровой фазы на межфазной границе вода - углеводороды вокруг частиц углеводородов. При этом в воде остаются углеводороды, обладающие высокой степенью растворимости, удаление которых достигается последующим озонированием.

Однако в процессе электрокоагуляции происходит уменьшение тока коагуляции в зависимости от времени работы электродов, выполненных в виде пластин, иными словами, происходит «пассивация» пластин. По общепринятому мнению считается, что пассивация происходит за счет появления оксидной пленки на поверхности пластин, что приводит к увеличению сопротивления и, следовательно, к уменьшению тока коагуляции, приводящего в результате к снижению эффективности всего процесса очистки сточных вод.

Также известен способ очистки нефтесодержащих сточных вод (патент РФ № 2140880), заключающийся в том, что осуществляют электрокоагуляцию под вакуумом, после чего последовательно при давлении 2 – 70 кПа проводят сепарацию воды в гравитационном поле при отношении площади вакуумируемой поверхности воды к ее объему 0,2 – 1,0 и флотацию в поле электромагнитного излучения ИК – спектра при длине волны $8 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$ м.

При проведении сепарации в гравитационном поле нефтезагрязненных сточных вод, содержащих взвеси, твердые частицы и углеводороды с существенно различающимися удельными весами и отличными от удельного веса воды, происходит формирование потоков масс выделяемых примесей в противоположных направлениях. Тяжелые примеси (взвеси, песок и т.п.) движутся в объеме воды в направлении поля гравитации и

собираются на дне с помощью известных приспособлений, а легкие примеси собираются на поверхности воды.

После сепарации воды от примесей с различными удельными весами проводят флотацию в поле электромагнитного излучения ИК-спектра и выделение примесей с близкими по значению удельных весов, но с различными теплофизическими свойствами, отличными от свойств воды. Сущность флотационной обработки состоит в том, что мелкодисперсная гетерогенная фаза интенсивно нагревается за счет поглощения энергии магнитного поля в указанном диапазоне длин волн ИК спектра до температуры, обеспечивающей перегрев воды с образованием паровой фазы межфазной границе.

Для описанного способа очистки также характерно снижение течения коагуляции, приводящего, как и в описанном ранее способе, к снижению эффективности процесса очистки.

Также известен способ очистки нефтесодержащих сточных вод (патент РФ № 2120411), принятый за прототип, заключающийся в электрокоагуляции сточных вод, которую осуществляют под вакуумом при парциальном давлении от 10 до 50 кПа, и последующем пропускании воды через сорбент, в качестве которого используют полиакриламидное волокно. Для повышения степени очистки в описанном способе на его заключительной стадии осуществляют озонирование воды.

Как было отмечено выше, сточные воды содержат примеси, различающиеся по удельному весу и теплофизическим свойствам. Указанный способ имеет ограниченную сферу применения, т.к. в нем не предусмотрено дифференцированного воздействия на различные примеси, что приводит к недостаточной высокой эффективности очистки сточных вод. Поэтому этот способ может быть применен к сточным водам, состав которых известен и достаточно стабилен.

Кроме того, использование в качестве сорбента полиакриламидного волокна требует частой остановки процесса и замены сорбента, т.к.

полиакриламидное волокно является расходуемым материалом и в процессе эксплуатации само становится источником вторичного загрязнения.

Озонирование является малоэффективной операцией для очистки, однако затраты на ее проведение весьма существенны, что приводит к удорожанию технологии при недостаточно высокой степени очистки и малой производительности оборудования.

Наряду с перечисленными выше особенностями способа имеет место снижение эффективности очистки сточных вод, обусловленное пассивацией работы пластин в процессе электрокоагуляции, о чем было подробно сказано выше.

Как и в описанных ранее известных способах электрокоагуляцию осуществляют при постоянном парциальном давлении в непрерывном потоке очищаемой воды.

В основу изобретения положена задача разработать способ очистки загрязненных вод, в котором за счет поддержания тока коагуляции на заданном уровне достигалась бы стабилизация процесса электрокоагуляции, что обеспечивало бы высокую степень очистки загрязненных вод для широкого спектра содержащихся в них примесей.

Поставленная задача решается тем, что в способе очистки загрязненных вод, включающем электрокоагуляцию названных вод, согласно изобретению, процесс электрокоагуляции осуществляют повторяющимися циклами, при осуществлении каждого из которых в электрокоагулятор подают порцию загрязненной воды, над поверхностью которой сначала создают давление, лежащее в пределах от 0,01 до 0,1 мПа, а затем в процессе электрокоагуляции повышают парциальное давление до значений, лежащих в пределах от 0,1 до 2,5 мПа, после чего отводят порцию обработанной воды и снижают парциальное давление до первоначального значения, при этом указанные циклы повторяют с частотой, лежащей в пределах от 0,01 до 0,0001 Гц.

За счет циклического изменения в процессе электрокоагуляции парциального давления происходит очистка пластины анода от прилипания

гидролизного газа, что приводит к исключению процесса пассивации анода и стабилизации величины тока коагуляции на уровне значения, имеющего место в начале процесса электрокоагуляции.

По сравнению с известным способом, в котором пассивация анода происходит в среднем через 3 суток непрерывной работы установки, в предлагаемом способе ток коагуляции уменьшается лишь на 10%, что позволяет повысить производительность установки без ухудшения качества очищенной воды.

Целесообразно, чтобы после электрокоагуляции осуществляли гравитационную сепарацию обработанной воды при давлении 0,1-2,5 мПа или осуществляли сепарацию воды в ИК - спектре электромагнитного излучения с удельной мощностью нагрева $0,1 \div 10 \text{ кВт/м}^3$.

Указанные технологические приемы, осуществляемые после процесса электрокоагуляции, проведенного патентуемым способом, а именно, с изменяющимся парциальным давлением, позволяют получить заданные показатели очистки вод в 5-6 раз быстрее, чем в известных способах.

В дальнейшем изобретение поясняется описанием конкретного варианта выполнения, примерами и сопровождающими чертежами, на которых:

Фиг.1 изображает график изменения парциального давления в процессе электрокоагуляции;

Фиг.2 - график изменения тока коагуляции.

Патентуемый способ очистки загрязненных вод осуществляется следующим образом.

В электрокоагулятор, представляющий собой герметичную емкость с установленными в ее нижней части электродами, с помощью вакуумного насоса подают загрязненную воду, над поверхностью которой сначала создают давление, величина которого лежит в пределах от 0,01 до 0,1 мПа.

Затем в процессе электрокоагуляции повышают парциальное давление над поверхностью воды до значения, величина которого лежит в пределах от 0,1 до 2,5 мПа.

Минимальное значение парциального давления определяется технологическими возможностями вакуумного оборудования, а максимальное значение - прочностными характеристиками оборудования технологической установки.

В том случае, если осуществляют очистку сильно загрязненных вод, то минимальное значение парциального давления устанавливают 0,01 мПа, а максимальное - 0,1 мПа. При очистке слабо загрязненных вод минимальное значение парциального давления выбирают равным 0,1 мПа, а максимальное - 2,5 мПа.

Оптимальные значения нижнего и верхнего значений парциального давления определяется экспериментально для конкретного типа загрязненных вод.

После достижения максимального значения парциального давления из электрокоагулятора осуществляют отвод обработанной воды, завершая один цикл процесса очистки.

Затем вновь снижают парциальное давление в электрокоагуляторе до минимального значения и повторяют процесс в описанной выше последовательности.

Таким образом, в отличие от известных способов, патентуемый способ осуществляют повторяющимися циклами, в каждом из которых при обработке одной порции загрязненной воды парциальное давление изменяют от минимального до максимального, что иллюстрируется графиком, приведенным на фиг.1.

Известно, что в процессе электрокоагуляции происходит укрупнение содержащихся в загрязненных водах частиц примесей и оседание их в нижнюю часть емкости, а также уменьшение тока коагуляции в зависимости от времени работы электродов.

Как было описано выше, считается, что снижение тока коагуляции происходит за счет появления оксидной пленки на поверхности пластин, приводящей к увеличению электрического сопротивления.

Однако, авторами экспериментально была установлена и иная причина уменьшения тока коагуляции, которая в большей степени влияет на эффективность процесса очистки загрязненных вод, чем появление на поверхности электродов оксидной пленки.

Это объясняется тем, что перед началом процесса электрокоагуляции пластины анода и катода гладкие; в процессе эксплуатации пластина анода вырабатывается, причем неравномерно, и ее поверхность становится шероховатой. За счет электролиза воды во впадинах образуются пузырьки газа, которые создают газовую завесу и частично отделяют поверхность анода от воды. В связи с тем, что проводимость газа существенно меньше проводимости воды, а также за счет уменьшения активной площади поверхности анода происходит снижение тока коагуляции.

При низком парциальном давлении происходит увеличение пузырьков газа в объеме над поверхностью воды. Эти пузырьки увеличиваются в объеме, приобретают большую плавучесть и отрываются от поверхности анода вместе с потоком воды. Таким образом поверхность анода очищается и его активная площадь увеличивается, что приводит к повышению тока коагуляции.

Через определенное время вновь начинается активное образование пузырьков газа, приводящее к уменьшению тока коагуляции.

Для исключения указанного эффекта увеличивают парциальное давление, что приводит к сжиманию пузырьков воздуха, и, как следствие, - к увеличению активной площади анода.

За счет циклического изменения парциального давления происходит очистка пластины анода от прилипания гидролизного газа, что приводит к исключению процесса пассивации анода и стабилизации величины тока коагуляции на уровне значения, имеющего место в начале процесса электрокоагуляции.

Частота изменения парциального давления определяется производительностью установки и контролируется по значению тока

коагуляции - чем выше производительность установки, тем больше частота изменения парциального давления.

Экспериментально установлено, что частота изменения парциального давления лежит в пределах от 0,01 до 0,0001 Гц.

При значении парциального давления ниже 0,01 мПа происходит интенсивное газовыделение, что существенно изменяет динамику движения потоков при массопереносе частиц примесей, т.к. коэффициент газонаполнения выше 0,3.

При значении парциального давления выше 2,5 мПа практически не происходит удаление газов, что останавливает процессы окисления-восстановления в приэлектродном пространстве.

Для иллюстрации преимуществ предлагаемого способа на фиг.2 приведен график изменения плотности тока коагуляции в зависимости от времени работы установки, на котором приведены кривые изменения плотности тока в соответствии с предлагаемым способом (сплошная линия) и в соответствии с способом по прототипу (пунктирная линия). По оси ординат отложены значения плотности тока коагуляции $\rho = J_k/S_p$, где J_k – ток коагуляции, S_p – площадь пластины электрода.

Как видно из приведенного графика, пассивация анода происходит через 3,5 суток непрерывного проведения способа, в то время как в соответствии с предлагаемым способом за указанное время плотность тока коагуляции уменьшается всего на 10%, что наглядно доказывает преимущества предлагаемого способа по сравнению с известным.

В соответствии с предлагаемым способом после электрокоагуляции проводят гравитационную сепарацию воды при давлении 0,1-2,5 мПа или осуществляют сепарацию воды в ИК- спектре электромагнитного излучения с удельной мощностью нагрева $0,1 \div 10 \text{ кВт/м}^3$.

Первую из названных операций осуществляют в том случае, если имеются достаточные емкости для длительного отстаивания воды после проведения электрокоагуляции.

В том случае, если процесс сепарации необходимо ускорить, используют вторую из названных операций. При этом для создания поля электромагнитного излучения ИК- спектра используют кварцевые термоизлучатели, формирующие лучистый поток в области инфракрасного излучения при длинах волн, наиболее эффективно воздействующих на процесс флотации и обеспечивающие максимальный коэффициент поглощения энергии излучения для мелкодисперсной гетерогенной фазы и минимальный для воды.

Для сравнительного анализа предлагаемого и известного способов ниже приводятся результаты испытания процесса очистки загрязненных вод одинакового состава в адекватных условиях.

В таблице 1 представлены результаты сравнительных испытаний способов очистки нефтесодержащих сточных вод.

Таблица 1

Способ	Содержание нефтепродуктов, мг/л				
	исходное	после электрокоагуляции	после гравитационного разделения		
			1 час	2 час	12 час
Предлагаемый	10±2	0,5±0,2	0,4±0,1	0,3±0,1	0,05±0,01
Прототип	10±2	1,1±0,3	0,9±0,2	0,7±0,2	0,3±0,1
Предлагаемый	3000±30	0,6±0,3	0,5±0,1	0,3±0,1	0,05±0,01
Прототип	3000±30	1,7±0,3	1,2±0,3	1,0±0,2	0,7±0,1

Из таблицы 1 видно, что предлагаемый способ позволяет осуществлять очистку вод с относительно небольшой степенью загрязненности (например, ливневые стоки от АЗС, являющиеся основным ориентиром для оценки эффективности способов очистки), так и сильно загрязненных вод (например, льяльные стоки судов). Содержание нефтепродуктов после гравитационного разделения в соответствии с предлагаемым способом достигает величины 0,3 мг/л через 2 часа, в то время, по прототипу такие же показатели достигаются через 12 часов; для сильно загрязненных вод степень

очистки 0,05 мг/л по способу в соответствии с прототипом вообще не достигается.

В таблице 2 результаты очистки нефтесодержащих сточных вод при различных давлениях.

Таблица 2

Парциальное давление над поверхностью воды, мПа		Содержание нефтепродуктов, мг/л				
		исходное	после электрокоагуляции	после гравитационного разделения		
				1 час	2 час	12 час
Прототип	0,01	10±2	2,1±0,3	0,5±0,1	0,3±0,1	0,3±0,1
	0,02		1,1±0,3	0,6±0,1	0,4±0,1	0,2±0,1
	0,05		1,3±0,3	0,7±0,1	0,5±0,1	0,2±0,1
	0,1		2,0±0,3	1,2±0,1	0,7±0,1	0,5±0,1
Предлагаемый способ	0,01±0,1	10±2	1,7±0,1	0,6±0,1	0,4±0,1	0,15±0,01
	0,02±0,1		0,8±0,1	0,5±0,1	0,3±0,1	0,05±0,01
	0,05±0,1		0,9±0,1	0,5±0,1	0,4±0,1	0,1±0,01
	0,05±0,25		1,8±0,1	0,7±0,1	0,5±0,1	0,2±0,1

Как видно из приведенной таблицы 2, через 12 часов гравитационного разделения показатели по предлагаемому способу в 2 раза выше, чем по известному способу. При этом наилучшие показатели достигаются при значении давления в начале процесса 0,05 мПа.

В таблице 3 приведены результаты очистки загрязненных вод при различных давлениях.

Таблица 3

Парциальное давление над поверхностью воды, мПа		Содержание взвешенных веществ, мг/л				
		исходное	после электрокоагуляции	после гравитационного разделения		
				1 час	2 час	12 час
Прототип	0,01	120	115	8,0	5,0	3,5
	0,02		112	6,4	4,1	3,1
	0,05		118	11,2	7,3	4,4
	0,1		112	12,0	8,4	4,7
Предлагаемый способ	0,01±0,1	120	114	5,3	4,2	<2,0
	0,02±0,1		112	4,1	3,3	<2,0
	0,05±0,1		118	5,7	4,4	2,6

Как видно из приведенных результатов испытаний, после 12 часов гравитационного разделения воды по предлагаемому способу выявляются только следы примесей ($< 2,0$ мг/л), в то время как по известному способу содержание примесей приближается к 5 мг/л.

Таким образом, благодаря циклическому изменению парциального давления в процессе электрокоагуляции повышается производительность способа при достижении высоких показателей по очистке загрязненных вод.

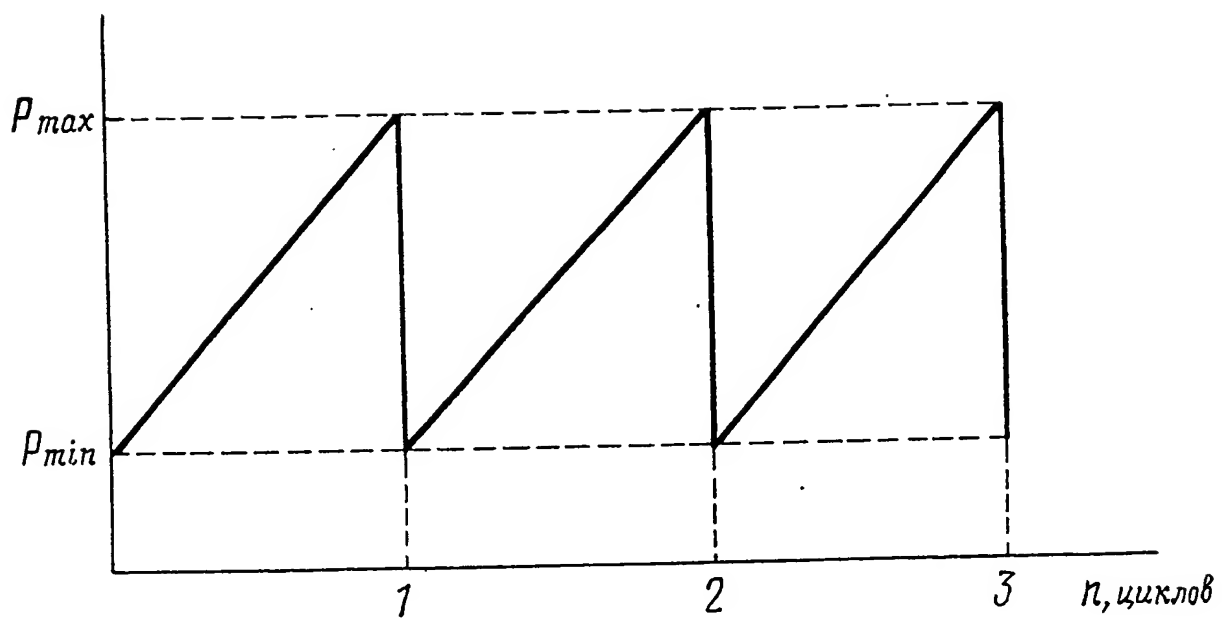
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки загрязненных вод, включающий электрокоагуляцию названных вод, отличающийся тем, что процесс электрокоагуляции осуществляют повторяющимися циклами, при осуществлении каждого из которых в электрокоагулятор подают порцию загрязненной воды, над поверхностью которой сначала создают давление, лежащее в пределах от 0,01 до 0,1 мПа, а затем в процессе электрокоагуляции повышают парциальное давление до значений, лежащих в пределах от 0,1 до 2,5 мПа, после чего отводят порцию обработанной воды и снижают парциальное давление до первоначального значения, при этом указанные циклы повторяют с частотой, лежащей в пределах от 0,01 до 0,0001 Гц.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что после электрокоагуляции осуществляют гравитационную сепарацию обработанной воды при давлении 0,1-2,5 мПа.

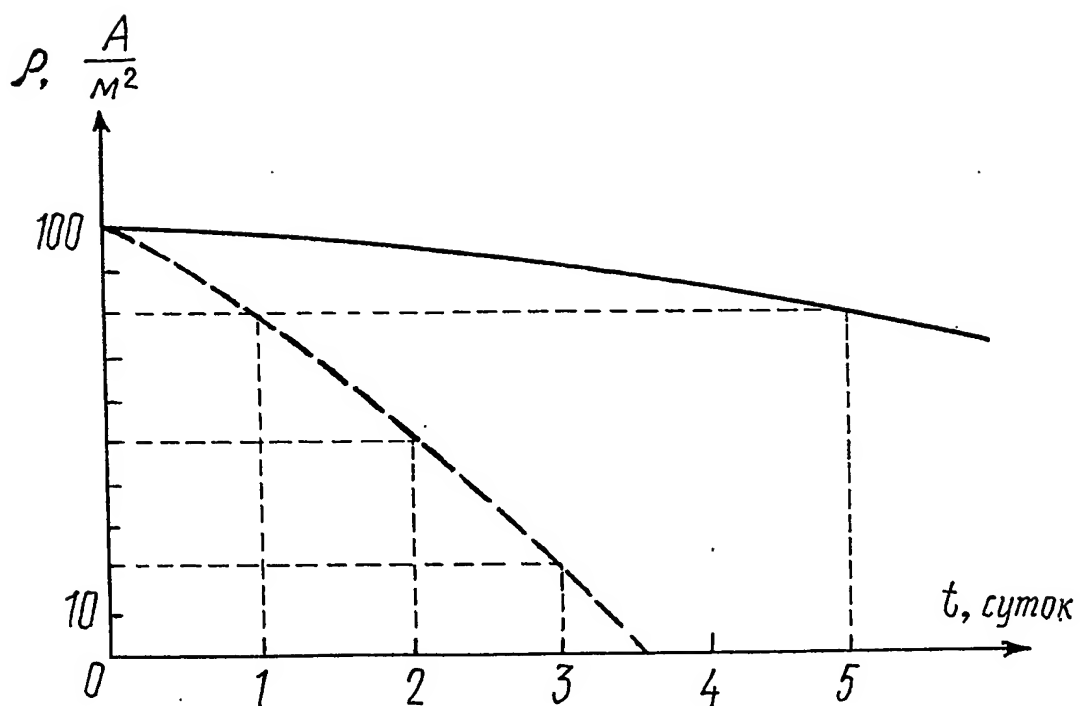
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что после электрокоагуляции осуществляют сепарацию в ИК - спектре электромагнитного излучения с удельной мощностью нагрева $0,1 \div 10 \text{ кВт/м}^3$

СПОСОБ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД



ФИГ. 1

СПОСОБ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД



ФИГ. 2

РЕФЕРАТ

СПОСОБ ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД

Способ очистки загрязненных вод заключается в проведении процесса электрокоагуляции, который осуществляют повторяющимися циклами, при осуществлении каждого из которых в электрокоагулятор подают порцию загрязненной воды и сначала над поверхностью воды создают давление, лежащее в пределах от 0,01 до 0,1 мПа. Затем в процессе электрокоагуляции повышают парциальное давление до значений, лежащих в пределах от 0,1 до 2,5 мПа. После этого отводят порцию обработанной воды и снижают парциальное давление до первоначального значения, при этом указанные циклы повторяют с частотой, лежащей в пределах от 0,01 до 0,0001 Гц.